



REÇU 08 OCT. 2004
OMPI PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 07 JUIL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE'.

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190600

REMISE DES PIÈCES		Réservé à l'INPI
DATE	4 JUIL 2003	
LIEU	75 INPI PARIS	
N° D'ENREGISTREMENT	0308190	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	~ 4 JUIL. 2003	
Vos références pour ce dossier (facultatif) IFB 03 BI CNR GELO		
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie		
2 NATURE DE LA DEMANDE <input checked="" type="checkbox"/> Demande de brevet <input type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> <input type="checkbox"/> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		
Cochez l'une des 4 cases suivantes <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> N° Date <input type="text" value=" / / "/> N° Date <input type="text" value=" / / "/> <input type="checkbox"/> N° Date <input type="text" value=" / / "/>		
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) GELS CONDUCTEURS IONIQUES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS		
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		
<input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text" value=" / / "/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text" value=" / / "/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text" value=" / / "/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
5 DEMANDEUR		
<input checked="" type="checkbox"/> Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Adresse Rue Code postal et ville Pays Nationalité N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE <input type="text"/> 3, rue Michel-Ange F-75794 PARIS CEDEX 16 FRANCE FRANCAISE		

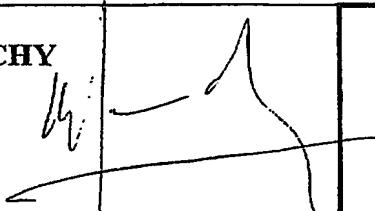
**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE **4 JUIL 2003**
LIEU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT **0308190**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 190600

Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		IFB 03 BI CNR GELO	
6 MANDATAIRE Nom Prénom Cabinet ou Société		DEMACHY Charles GROSSET-FOURNIER & DEMACHY	
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	54, rue Saint-Lazare	
		75009 PARIS	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.42.81.09.58	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.42.81.08.71	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>)	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE <i>(Nom et qualité du signataire)</i>		Charles DEMACHY Mandataire 422.5/PP.170 	VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N°

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

4 JUIL 2003

LIEU

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

0308190

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 W /260899

IFB 03 BI CNR GELO

4 DECLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date / / N°

Pays ou organisation

Date / / N°

Pays ou organisation

Date / / N°

5 DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale

UNIVERSITE MONTPELLIER II

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Place Eugène Bataillon

Adresse Rue

F34095 MONTPELLIER CEDEX 5

Code postal et ville

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

5 DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale

UNIVERSITE BLAISE PASCAL CLERMONT II

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

34, avenue Carnot

Adresse Rue

F63000 CLERMONT FERRAND

Code postal et ville

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)

Charles DEMACHY
Mandataire
422.5/PP.170

**VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DE L'INPI**
L. MARIELLO

GELS CONDUCTEURS IONIQUES, LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET LEURS UTILISATIONS

5 La présente invention a pour objet des gels conducteurs ioniques, leur procédé de préparation ainsi que les utilisations desdits ionogels.

Le procédé sol-gel est bien connu de l'art antérieur, simple à mettre en œuvre, se déroule dans des conditions douces et facilite la mise en forme des matériaux (Brinker et Scherer, 1990). Classiquement le procédé sol-gel consiste en un processus 10 d'hydrolyse et condensation qui à partir d'un précurseur moléculaire (solution vraie) conduit à la formation d'une solution colloïdale (ou sol) puis, par connexion des particules colloïdales, à la formation d'un squelette solide continu nommé gel. Le procédé sol-gel non hydrolytique est un cas particulier de procédé sol-gel, se déroulant en absence d'eau (Vioux, 1997). Un autre cas particulier notable consiste en un procédé 15 sol-gel d'obtention de gels de silice par utilisation de l'acide formique (formation d'eau *in situ*) (Sharp, 1994 ; Dai, 2000).

Les liquides ioniques sont formés par l'association de cations et d'anions et sont à l'état liquide à température proche de la température ambiante. Ils présentent des propriétés remarquables telles qu'une volatilité nulle, une conductibilité ionique élevée 20 ainsi que des propriétés catalytiques. Ils sont utilisés actuellement dans de nombreux domaines, notamment en tant qu'électrolytes (Bonhôte et al., 1996 ; Olivier-Bourbigou et al., 2000 ; Branco et al., 2002 ; Doyle et al., 2000 ; Noda et al., 2000 ; Sun et al., 2001).

L'invention a pour but de fournir un solide monolithique dans lequel est confiné 25 un liquide ionique afin d'associer les propriétés physico-chimiques d'un solide minéral ou organominéral avec celles d'un liquide ionique.

L'invention a également pour but de fournir un tel solide par voie sol-gel, ledit solide ainsi obtenu étant stable en température jusqu'à 300-350°C, transparent et conducteur ionique.

30 La présente invention a également pour but de fournir des conducteurs ioniques solides, faciles à mettre en forme, stables et performants jusqu'à des températures au moins de l'ordre de 250°C.

L'invention a pour but de fournir un gel conducteur ionique ou ionogel dont la synthèse s'effectue en une seule étape qui consiste à mélanger en phase homogène le

précurseur alkoxy silane ou alkylalkoxy silane liquide, le liquide ionique et l'acide carboxylique, et à laisser gélifier l'ensemble à atmosphère et température ambiantes.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un gel conducteur ionique sous forme solide, encore désigné "ionogel", caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange d'un liquide ionique avec au moins un précurseur moléculaire comportant au moins un groupement hydrolysable, et le cas échéant en présence d'un acide, tel qu'un acide carboxylique, le mélange étant ensuite laissé au repos pendant un ou plusieurs jours jusqu'à obtention d'un gel formé par polycondensation du ou des précurseur(s) moléculaire(s), contenant en son sein le liquide ionique susmentionné, et susceptible d'être mis en forme, notamment sous forme de solide monolithique.

Le procédé susmentionné est caractérisé en ce qu'il comprend une étape unique de mélange.

L'expression "gel conducteur ionique" désigne un squelette solide continu présentant la propriété de conduction ionique.

L'expression "ionogel" désigne un squelette solide continu renfermant un liquide ionique.

L'expression "liquide ionique" désigne l'association de cations et d'anions à l'état liquide à des températures proches de la température ambiante.

L'expression "précurseur moléculaire" désigne le réactif contenant l'élément ou un des éléments de base dont sera formé le gel ; le précurseur présente le ou les éléments précédents entourés de ligands (appendices ne contenant pas le ou les éléments de base).

L'expression "groupement hydrolysable" désigne un groupement chimique lié à une entité moléculaire et pouvant être séparée de celle-ci par une hydrolyse.

L'expression "solide monolithique" désigne un composé à l'état solide dont au moins une de ses dimensions est au moins de l'ordre du millimètre.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, l'acide carboxylique utilisé est notamment l'acide formique ou l'acide acétique.

Un procédé avantageux de la présente invention est caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi ceux comprenant à titre de cation un noyau imidazolium ou pyridinium, le cas échéant substitué, notamment par un ou plusieurs groupes alkyles de 1 à 4 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que le cation dudit liquide ionique est un noyau imidazolium de formule (I) suivante :



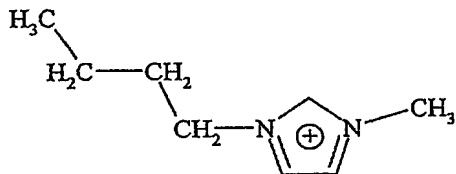
5

dans laquelle R₁ et R₂ représentent un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le cation est :

– le 1-butyl-3-méthylimidazolium de formule suivante :

10



15

– ou le 1-éthyl-3-méthylimidazolium de formule suivante :



20

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que le cation est un noyau pyridinium de formule (II) suivante :

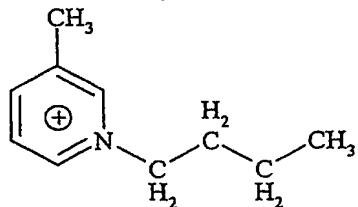


25

dans laquelle R₁ et R₂ représentent un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que le cation est le 1-butyl-3-méthylpyridinium de formule suivante :

30



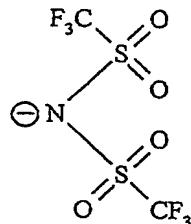
La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le liquide ionique contient, à titre d'anion, ceux choisis parmi les halogénures et anions perfluorés.

Les anions halogénures sont notamment choisis parmi les anions suivants : chlorure, bromure, fluorure ou iodure.

Les anions perfluorés sont notamment choisis parmi les anions suivants : PF_6^- , BF_4^- , SO_3CF_3^- ou $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, l'anion est :

- le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ de formule développée :



- l'hexafluorophosphate de formule PF_6^-

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi :

- le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide,
- le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide,
- le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate.

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est choisi parmi les dérivés des éléments des groupes 13, 14 et 15 du tableau périodique, ou les dérivés de métaux de transition.

L'expression "dérivés des éléments des groupes 13, 14 et 15 du tableau périodique" désigne des composés chimiques comprenant un ou des éléments des colonnes du bore (B), du carbone (C) ou de l'azote (N) de la classification des éléments dans le tableau de Mendeleïev. Ce sont par exemple $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, SnCl_4 ou PCl_5 .

L'expression "dérivés de métaux de transition" désigne les composés contenant des métaux de transition (groupes 3 à 12) et divers anions ou ligands. Ce sont par exemple TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ ou $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$.

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est un alkoxy silane de formule générale : $\text{R}'_x(\text{RO})_{4-x}\text{Si}$, dans laquelle x est un nombre entier variant de 0 à 3, R' est un groupement alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone et R est un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, ledit alkoxy silane étant notamment le tétraméthoxysilane, le

méthyltriméthoxysilane, ou bien caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est un mélange d'alkoxysilanes et d'alkylalkoxysilanes tels que définis ci-dessus.

Le tétraméthoxysilane répond à la formule suivante : $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

Le méthyltriméthoxysilane répond à la formule suivante : $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

5 De nombreux autres alkoxysilanes peuvent être utilisés, tels que $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ou $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que le rapport molaire liquide ionique/précureur moléculaire dans le mélange est 1/2.

10 Le choix de ce rapport moléculaire permet d'obtenir un composé présentant de bonnes caractéristiques mécaniques (non friable, manipulable).

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que l'acide carboxylique est de l'acide formique.

L'utilisation de l'acide formique permet d'augmenter la vitesse de condensation.

15 Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que le rapport molaire précurseur moléculaire/acide carboxylique dans le mélange est 1/50.

Le choix de ce rapport moléculaire permet d'augmenter la vitesse de condensation.

20 Un procédé préféré selon la présente invention est caractérisé en ce que le mélange est laissé au repos pendant 7 à 9 jours sous atmosphère et température ambiantes.

Un procédé préféré selon la présente invention est caractérisé en ce que le mélange est vieilli sous ultrasons pendant 24 heures.

25 Ce mode de réalisation préféré permet d'augmenter la vitesse de condensation grâce à une activation par ultrasons.

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que les ionogels obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

- ce sont des solides monolithiques,
- ils sont stables jusqu'à des températures d'environ 300°C à 350°C,
- ils sont transparents,
- ce sont des conducteurs ioniques, leur conductivité ionique étant notamment comprise entre environ 10^{-4} et 10^{-3} S.cm⁻¹ à température ambiante et entre 10^{-2} et 10^{-1} à 230°C.

La présente invention concerne également des ionogels tels qu'obtenus par mise en oeuvre d'un procédé tel que défini ci-dessus, lesdits ionogels comprenant un liquide ionique tel que défini ci-dessus, confiné au sein d'un réseau solide continu formé à partir d'au moins un précurseur moléculaire tel que défini ci-dessus.

5 L'expression "réseau solide continu" désigne un squelette solide s'étendant dans tout le matériau sans interruption.

L'expression "confiné" désigne que le liquide ionique reste contenu dans le matériau, qu'il n'en coule pas et ne s'en évapore pas.

10 La présente invention concerne également des ionogels tels que définis ci-dessus, caractérisés en ce qu'ils présentent les caractéristiques suivantes :

- ce sont des solides monolithiques,
- ils sont stables jusqu'à des températures d'environ 300°C à 350°C,
- ils sont transparents,
- ce sont des conducteurs ioniques, leur conductivité ionique étant notamment comprise entre environ 10^{-4} et 10^{-3} S.cm⁻¹ à température ambiante et entre 10^{-2} et 10^{-1} à 230°C.

15 La présente invention concerne également des ionogels tels que définis ci-dessus caractérisés par la présence d'un réseau solide continu inorganique.

20 Les ionogels préférés de l'invention sont caractérisés en ce qu'ils présentent les propriétés mécaniques suivantes :

- un module d'Young compris entre environ 50 et environ 100 MPa, notamment compris entre environ 52 et environ 75 MPa, et de préférence de valeur moyenne égale à environ 63 MPa, et
- une contrainte à la rupture comprise entre environ 0,1 et environ 1,5 MPa, notamment comprise entre environ 0,44 et environ 1,31 MPa, et de préférence de valeur moyenne égale à environ 0,82 MPa.

25 Le module de Young est le module d'élasticité longitudinale et est égal au rapport de la contrainte sur la déformation.

30 La contrainte à la rupture correspond à la contrainte appliquée pour la fracture, ou rupture, de l'éprouvette.

La présente invention concerne également l'utilisation de ionogels tels que définis ci-dessus :

- en tant que matériaux conducteurs, notamment dans le cadre de la préparation d'accumulateurs, de piles à combustible, de cellules photovoltaïques ou de systèmes électrochromes, notamment de dispositifs d'affichage,
- en tant que membranes pour la mise en oeuvre de procédés de séparation de gaz ou de liquides, ou d'électrodialyse,
- en tant que phase stationnaire en analyse chromatographique.

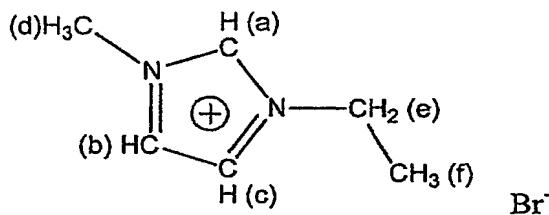
L'invention pourra trouver des applications sur la base de sa transparence comme de sa conductivité ionique. Des applications basées sur sa transparence sont envisageables par exemple par incorporation d'indicateurs colorés, ou bien pour des systèmes électrochromes, par exemple pour l'affichage. Des applications basées sur sa conductivité ionique sont envisageables par exemple dans les batteries et piles, par exemple les piles à combustible qui nécessitent des membranes conducteurs ioniques performantes à des températures de l'ordre de 200°C. Un des avantages de l'invention réside dans le fait que celle-ci permet de disposer de conducteurs ioniques solides, faciles à mettre en forme, stables et performants jusqu'à des températures au moins de l'ordre de 250°C. Il faut noter que les électrolytes polymériques actuellement utilisés dans les piles, batteries et systèmes à échange d'ions sont stables jusqu'à des températures au maximum de l'ordre de 190°C ; en effet, à des températures supérieures, on observe soit une dégradation de la membrane polymérique soit une évaporation de l'électrolyte liquide ; les électrolytes minéraux quant à eux imposent des températures de fonctionnement supérieures à 600°C.

1. Synthèse du liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorosulfonyl)imide ($\text{EtMeIm}^+\text{NTf}_2^-$)

Dans un ballon tricol de 500 mL muni d'un réfrigérant à boules sont introduits 9,40 g de méthylimidazole (0,115 mol) dans 50 mL d'acétate d'éthyle. 14,25 g de bromure d'éthyle (0,126 mol) sont ajoutés goutte à goutte à température ambiante. Ensuite le mélange est laissé deux heures à reflux avant d'être extrait par trois fois 25 mL d'acétate d'éthyle. Le produit est séché sous vide à 70°C pendant trente minutes ; c'est un liquide légèrement jaune : l'éthylméthylimidazolium bromure.

5

10

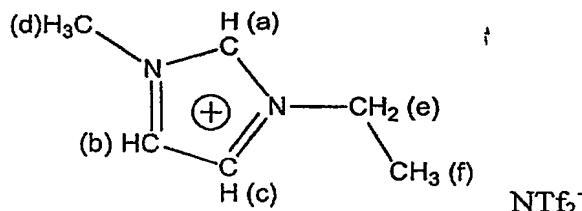


RMN ^1H : (200 MHz, CD_3CN) : δ 9,42 (t, 1H, Ha) ; 7,63 (d, 1H, Hb) ; 7,55 (d, 1H, Hc) ; 3,93 (s, 3H, Hd) ; 4,28 (q, 2H, He) ; 1,50 (t, 3H, Hf)

15

Ce produit est ajouté goutte à goutte à température ambiante sur un mélange contenant 50 mL d'eau et 31,37 g de bis(trifluorosulfonyl)imide de lithium (0,109 mol). Ensuite le mélange est agité deux heures à reflux. Le produit est alors extrait avec trois fois 20 mL de dichlorométhane avant d'être évaporé sous vide à 70°C pendant une demi-heure. Le rendement global est de 86%. Le liquide ionique est un liquide légèrement jaune.

20

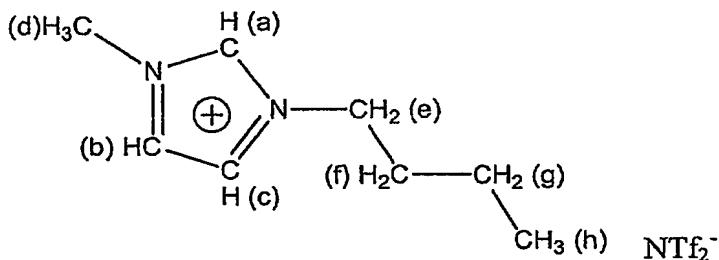


RMN ^1H : (200 MHz, CD_3CN) : δ 8,46 (s, 1H, Ha) ; 7,42 (s, 1H, Hb) ; 7,37 (s, 1H, Hc) ; 3,93 (s, 3H, Hd) ; 4,28 (q, 2H, He) ; 1,50 (t, 3H, Hf)

25

2. Synthèse du liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorosulfonyl)imide ($\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$)

Le protocole est le même que pour la synthèse de l'éthylméthylimidazolium bis(trifluorosulfonyl)imide en remplaçant le bromure d'éthyle par le bromure de butyle, les proportions étant respectées.

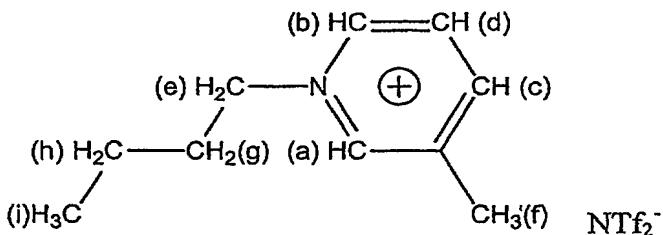


RMN ^1H : (200 MHz, CD_3CN) : δ 8,41 (s, 1H, Ha) ; 7,42 (s, 1H, Hb) ; 7,37 (s, 1H, Hc) ; 3,85 (s, 3H, Hd) ; 4,18 (q, 2H, He) ; 1,95 (t, 2H, Hf) ; 1,38 (q, 2H, Hg) ; 1,01 (t, 3H, Hh)

10

3. Synthèse du liquide ionique 1-butyl-3-méthylpyridinium bis(trifluorosulfonyl)imide ($\text{BuMePy}^+\text{NTf}_2^-$)

Le précurseur de ce liquide ionique est la 3-picoline qui est introduite en quantité 1,1:1 par rapport au bromure de butyle. Le protocole expérimental est le même que celui du protocole 1.



RMN ^1H : (200 MHz, CD_3CN) : δ 8,58 (s, 1H, Ha) ; 8,52 (d, 1H, Hb) ; 8,34 (d, 1H, Hc) ; 7,94 (t, 1H, Hd) ; 4,50 (t, 2H, He) ; 2,56 (s, 3H, Hf) ; 1,90 (s, 2H, Hg) ; 1,41 (s, 2H, Hh) ; 0,96 (t, 3H, Hi)

20

4. Synthèse du liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorosulfonyl)imide ($\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$) assistée par ultrasons

Dans un bêcher sont introduits 4,89 g de méthylimidazole (0,059 mol) et 8,98 g de bromure de butyle (0,065 mol). Le bêcher est placé sous ultrasons, réglés avec une

pulsation de 2 secondes, avec une puissance instantanée de 15 W. Le butylméthylimidazolium bromure est obtenu avec 100% de rendement.

Ensuite ce produit est ajouté goutte à goutte à température ambiante sur un mélange contenant 50 mL d'eau et une quantité équimolaire de bis(trifluorosulfonyl)imide de lithium. Ensuite le mélange est maintenu deux heures à reflux. Le produit est alors extrait avec trois fois 20 mL de dichlorométhane avant d'être évaporé sous vide à 70°C pendant une demi-heure. Le rendement global est de 94%. Le liquide ionique est un liquide légèrement jaune.

10 **5. Synthèse des pastilles à base de tétraméthoxysilane, contenant le liquide ionique EtMeIm⁺NTf₂⁻**

Dans un tube en Téflon sont introduits dans l'ordre : 1 mL d'EtMeIm⁺NTf₂⁻ (3,6 mmol), 2 mL d'acide formique (53 mmol) et 1 mL de téraméthoxysilane (6,8 mmol). Le système, après homogénéisation, est laissé à gélifier à pression et température ambiante. La gélification se fait au bout d'environ une heure et demie et le vieillissement dure 7 à 9 jours. La pastille obtenue est transparente.

15 **6. Synthèse des pastilles à base de téraméthoxysilane, contenant le liquide ionique BuMeIm⁺NTf₂⁻**

20 Le procédé est le même que dans le protocole 5 en maintenant le rapport molaire ½ entre téraméthoxysilane et liquide ionique.

25 **7. Synthèse des pastilles à base d'un mélange téraméthoxysilane / méthyltriméthoxysilane, contenant le liquide ionique EtMeIm⁺NTf₂⁻**

Dans un bécher sont mélangés 4 mL de téraméthoxysilane et 4 mL de méthyltriméthoxysilane, soit un rapport molaire de 1 pour 1 entre les deux précurseurs. Ensuite dans un tube en Téflon sont introduits dans l'ordre : 1 mL d'EtMeIm⁺NTf₂⁻ (3,6 mmol), 2 mL d'acide formique (53 mmol) et 1 mL de mélange de précurseur (6,8 mmol de Si). Le mélange est agité. Puis le système est laissé à gélifier à pression et température ambiante. La gélification se fait au bout d'environ deux heures et le vieillissement dure 7 à 9 jours. La pastille obtenue est transparente.

8. Synthèse des pastilles à base d'un mélange tétraméthoxysilane / méthyltriméthoxysilane, contenant le liquide ionique $\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$

Le procédé est le même que dans le protocole 7 en maintenant le rapport molaire $\frac{1}{2}$ entre précurseur silylé et liquide ionique.

5

9. Synthèse des pastilles à base de tétraméthoxysilane, contenant le liquide ionique $\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$, assistée par ultrasons

Le protocole est le même que dans le protocole 6, mais une fois les produits additionnés. La gélification se fait pendant une heure et demie sous la hotte et ensuite le mélange est placé 24 heures sous ultrasons réglés avec une pulsation de 2 secondes et une puissance instantanée de 15W. La pastille obtenue est transparente.

10

10. Synthèse des éprouvettes pour essais mécaniques de flexion

Préalablement au moulage des éprouvettes, le mélange est fait comme suit : 20 mL de $\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$, 40 mL d'acide formique et 20 mL de tétraméthoxysilane. Ensuite avec 1,7 mL de ce mélange des pailles cylindriques de 6 mm de diamètre et de 65 mm de hauteur sont remplies. La gélification et le vieillissement ont ensuite lieu pendant deux semaines sous la hotte.

15

20

11. Mesures de résistance mécanique en flexion sur Ionogels

Les essais sont des expériences de flexion trois points sur les éprouvettes décrites dans le protocole 10. Le rapport diamètre sur longueur des éprouvettes est de 1/10. La vitesse de déplacement du bélier est de $500 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. La cellule utilisée pèse 2 kg et l'appareil est de marque Instron.

25

12. Mesures de conductivité

Les pastilles monolithiques sont utilisées telles quelles. Etude sur échantillons massiques de dimensions moyennes : diamètre 17-20 mm, épaisseur 4-5 mm.

30

Les pastilles discoïdes ont séjourné 3 semaines dans une atmosphère à 60% d'humidité relative.

Un dépôt d'or est ensuite effectué par déposition sur les deux faces de la pastille, la tranche est protégée par un cache. Condition de dépôt : gaz Argon, pression 6 mbar ($\approx 2 \cdot 10^{-1}$ atm) intensité 40 mA, temps 15' sur chaque face, appareil S150A Sputter coater Edwards.

Les mesures d'impédance complexe sont effectuées à l'aide d'un analyseur de fréquence (Solartron 1174).

Deux dispositifs sont utilisés pour l'étude en température :

- une cellule (à effet Pelletier) permet l'étude sur le domaine -20 à +80°C,
- un four étend la partie haute température de l'ambiante à +300°C.

Des pastilles de platine constituent les contacts.

Dans chaque cas, le domaine de fréquence utilisé est de 10 à 10^6 Hz.

Un modèle de type RKQ (R et K en parallèle avec Q en série) est utilisé pour simuler les spectres d'impédance.

La conductivité est ensuite exprimée en loi d'Arrhénius.

13. Analyses thermogravimétriques / Mesures de stabilité en température

Les analyses se font sur les pastilles mises en poudre. L'appareil utilisé est une thermobalance Netzsch STA 409. Les mesures sont réalisées sous un flux d'air de 50 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, de 22°C à 600°C à raison de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

RÉSULTATS

ESSAIS MÉCANIQUES

Cas du ionogel obtenu à partir du précurseur moléculaire tétraméthoxysilane et du liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

Module d'Young $E = 63,06 \pm 6,7 \text{ MPa}$

Contrainte à la rupture $\sigma = 0,82 \pm 0,22 \text{ MPa}$

Ces valeurs sont de l'ordre de celles communément obtenues pour les aérogels déjà décrits dans la littérature de densité proche de 0,3. Les aérogels décrits dans la littérature sont des gels qui sont séchés dans des conditions hypercritiques. Ces valeurs correspondent donc à des matériaux fragiles, mais non friables et manipulables.

CONDUCTIVITÉS

1) Précurseur moléculaire : tétraméthoxysilane

Liquide ionique : 1-éthyl-3-méthylimidazolium

bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

5

conductivité (σ en S.cm $^{-1}$)		
à 10°C	à 144°C	à 200°C
$1,34 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-2}$

2) Précurseur moléculaire : tétraméthoxysilane + méthyltriméthoxysilane

Liquide ionique : 1-éthyl-3-méthylimidazolium

bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

10

conductivité (σ en S.cm $^{-1}$)		
à 10°C	à 148°C	à 200°C
$1,24 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$

3) Stabilité des performances :

15

Les ionogels ont été soumis à des mesures de conductivité à 200 °C, répétées toutes les 30 minutes pendant 4 heures : aucune dégradation de la conductivité n'a été constatée.

20

Ces valeurs de conductivité classent les ionogels parmi les meilleurs conducteurs ioniques solides connus à ce jour, et particulièrement les classent comme ceux présentant la meilleure association conductivité ionique / tenue en température.

RÉFÉRENCES

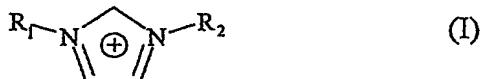
- 5 – Branco et al. (2002) *Chem. Eur. J.*, **8**(16), 3671-3677,
- Brinker et Scherer (1990) *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego,
- Dai et al. (2000) *Chem. Commun.*, 243-244,
- Doyle et al. (2000) *Journal of The Electrochemical Society*, **147**(1), 34-37,
- Noda et al. (2000) *Electrochimica Acta*, **45**, 1265-1270,
- Olivier-Bourbigou et al. (2000) *Journal of Molecular Catalysis*, A: Chemical, **182-183**, 419-437,
- Sharp (1994) *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2**, 35-41,
- Sun et al. (2001) *Electrochimica Acta*, **46**, 1703-1708,
- Vioux (1997) *Chem. Mater.*, **9**, 2292-2299.

REVENDICATIONS

5 1. Procédé de préparation d'un gel conducteur ionique sous forme solide, encore désigné "ionogel", caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange d'un liquide ionique avec au moins un précurseur moléculaire comportant au moins un groupement hydrolysable, le cas échéant en présence d'un acide, tel qu'un acide carboxylique, le mélange étant ensuite laissé au repos pendant un ou plusieurs jours jusqu'à obtention d'un gel formé par polycondensation du ou des précurseur(s) 10 moléculaire(s), contenant en son sein le liquide ionique susmentionné, et susceptible d'être mis en forme, notamment sous forme de solide monolithique.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi ceux comprenant à titre de cation un noyau imidazolium ou pyridinium, le cas échéant substitué, notamment par un ou plusieurs groupes alkyles de 1 à 4 atomes de carbone.

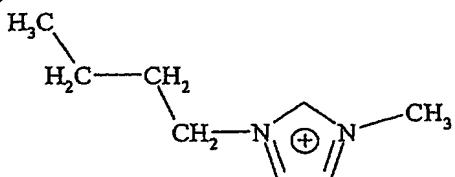
20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le cation est un noyau imidazolium de formule (I) suivante :



dans laquelle R_1 et R_2 représentent un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.

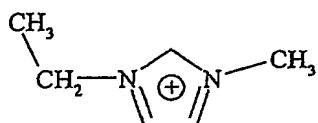
25 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le cation est :

— le 1-butyl-3-méthylimidazolium de formule suivante :



30

— ou le 1-éthyl-3-méthylimidazolium de formule suivante :



5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le cation est un noyau pyridinium de formule (II) suivante :

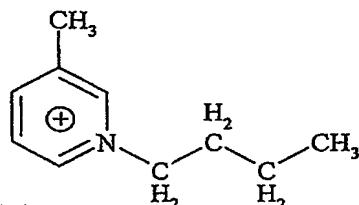


5

dans laquelle R₁ et R₂ représentent un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.

10. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 et 5, caractérisé en ce que le cation est :

- le 1-butyl-3-méthylpyridinium de formule suivante :

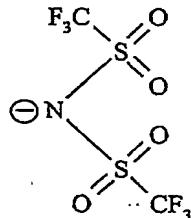


15

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le liquide ionique contient, à titre d'anion, ceux choisis parmi les halogénures et anions perfluorés.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'anion est :

- le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de formule :



25

- l'hexafluorophosphate de formule PF6-

30. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi :

- le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide,
- le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide,
- le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate.

35

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est choisi parmi les dérivés des éléments des groupes 13, 14 et 15 du tableau périodique, ou les dérivés de métaux de transition.

5 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est un alkoxy silane de formule générale : $R'x(RO)_{4-x}Si$, dans laquelle x est un nombre entier variant de 0 à 3, R' est un groupement alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone et R est un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, ledit alkoxy silane étant notamment le tétraméthoxysilane, le méthyltriméthoxysilane, ou bien caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est un mélange d'alkoxysilanes tels que définis ci-dessus.

10 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le rapport molaire liquide ionique/précurseur moléculaire dans le mélange est 1/2.

15 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'acide carboxylique est de l'acide formique.

20 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le rapport molaire précurseur moléculaire/acide carboxylique dans le mélange est de 1/50.

25 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le mélange est laissé au repos pendant 7 à 9 jours sous atmosphère et température ambiantes.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le mélange est vieilli sous ultra-sons pendant 24 heures.

30 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les ionogels obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

- ce sont des solides monolithiques,
- ils sont stables jusqu'à des températures d'environ 300°C à 350°C,
- ils sont transparents,

— ce sont des conducteurs ioniques, leur conductivité ionique étant notamment comprise entre environ 10^{-4} et 10^{-3} S.cm⁻¹ à température ambiante et entre 10^{-2} et 10^{-1} à 230°C.

5 **18.** Ionogels tels qu'obtenus par mise en oeuvre d'un procédé selon l'une des revendications 1 à 17, lesdits ionogels comprenant un liquide ionique tel que défini dans l'une des revendications 1 à 9, confiné au sein d'un réseau solide continu formé à partir d'au moins un précurseur moléculaire tel que défini dans l'une des revendications 10 ou 11.

10 **19.** Ionogels selon la revendication 18, caractérisés en ce qu'ils présentent les caractéristiques définies dans la revendication 17.

15 **20.** Ionogels selon la revendication 18 ou 19, caractérisés par la présence d'un réseau solide continu.

20 **21.** Ionogels selon l'une des revendications 18 à 20, caractérisés en ce qu'ils présentent les propriétés mécaniques suivantes :

- un module d'Young compris entre environ 50 et environ 100 MPa, notamment compris entre environ 52 et environ 75 MPa, et de préférence de valeur moyenne égale à environ 63 MPa, et
- une contrainte à la rupture comprise entre environ 0,1 et environ 1,5 MPa, notamment comprise entre environ 0,44 et environ 1,31 MPa, et de préférence de valeur moyenne égale à environ 0,82 MPa.

25 **22.** Utilisation de ionogels selon l'une des revendications 18 à 21 :

- en tant que matériaux conducteurs, notamment dans le cadre de la préparation d'accumulateurs, de piles à combustible, de cellules photovoltaïques ou de systèmes électrochromes,
- en tant que membranes pour la mise en oeuvre de procédés de séparation de gaz ou de liquides, ou d'électrodialyse,
- en tant que phase stationnaire en analyse chromatographique.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

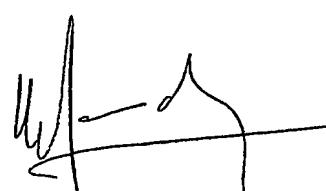
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		IFB 03 BI CNRS GELO	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03/08190	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
GELS CONDUCTEURS IONIQUES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
1/ CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3, rue Michel-Ange, F-75794 PARIS CEDEX 16, France			
2/ UNIVERSITE MONTPELLIER II Place Eugène Bataillon, F-34095 MONTPELLIER CEDEX 5, France			
3/ UNIVERSITE BLAISE PASCAL CLERMONT II 34, avenue Carnot, F-63000 CLERMONT FERRAND, France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		VIOUX	
Prénoms		André	
Adresse	Rue	3, Impasse du Mas du Priou	
	Code postal et ville	34095	MONTPELLIER CEDEX 5
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LE BIDEAU	
Prénoms		Jean	
Adresse	Rue	16, Place de l'Eglise	
	Code postal et ville	34160	MONTAUD
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		NEOUZE	
Prénoms		Marie-Alexandra	
Adresse	Rue	7, allée des Cèdres	
	Code postal et ville	63400	CHAMALIERES
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Paris, le 24 septembre 2003 Charles DEMACHY, Mandataire 422.5/PP170	
			



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

15000 10 00/10/00

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*0

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2 / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /2608

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	IFB 03 BI CNRS GELO
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03/08190

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

GELS CONDUCTEURS IONIQUES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS

LE(S) DEMANDEUR(S) :

1/ CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

3, rue Michel-Ange, F-75794 PARIS CEDEX 16, France

2/ UNIVERSITE MONTPELLIER II

Place Eugène Bataillon, F-34095 MONTPELLIER CEDEX 5, France

3/ UNIVERSITE BLAISE PASCAL CLERMONT II

34, avenue Carnot, F-63000 CLERMONT FERRAND, France

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

Nom	LEROUX	
Prénoms	Fabrice	
Adresse	Rue	12bis, rue Ernest Renan
	Code postal et ville	63400 CHAMALIERES
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>		
Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>		
Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Paris, le 24 septembre 2003 Charles DEMACHY, Mandataire 422.5/PP170